

Composition à base de matrice polyamide et/ou polyester
et articles réalisés à partir de cette composition

La présente invention concerne une composition thermoplastique comprenant
5 une matrice polyamide et/ou polyester et différents additifs. Ladite composition
présente une fluidité élevée rendant ainsi adaptée l'utilisation de différentes
techniques de mise en forme à l'état fondu telles que par exemple le moulage, le
moulage par injection, l'extrusion et le filage. La composition obtenue selon
l'invention permet notamment la fabrication d'articles plastiques moulés
10 présentant de bonnes propriétés mécaniques et un aspect de surface amélioré.

Les compositions thermoplastiques sont des matières premières susceptibles
d'être transformées par moulage, moulage par injection, extrusion, ou filage,
notamment en des articles de formes multiples, tels que des pièces plastiques,
15 des fils ou des fibres.

Il existe au moins trois propriétés majeures que l'on souhaite obtenir pour ces
compositions thermoplastiques, notamment lorsqu'on les utilise dans ces
procédés de transformation.

La première de ces propriétés réside dans le fait que ces compositions
20 thermoplastiques mises en œuvre doivent être caractérisées, à l'état fondu, par
une fluidité ou un comportement rhéologique compatible avec les procédés de
mise en forme mentionnés précédemment. En effet, ces compositions
thermoplastiques doivent être suffisamment fluides lorsqu'elles sont en fusion,
pour pouvoir être acheminées et manipulées aisément et rapidement dans
25 certains dispositifs de mise en forme, tels que par exemple le moulage par
injection.

On cherche également à augmenter les propriétés mécaniques des compositions
polymères thermoplastiques. Ces propriétés mécaniques sont notamment la
résistance aux chocs, le module en flexion ou en traction, la contrainte à la
30 rupture en flexion ou en traction, entre autres. On utilise généralement à cet effet
des charges de renfort, telles que des fibres de verre.

Enfin, dans le cas des pièces moulées à partir des compositions thermoplastiques, on recherche un aspect de surface net et uniforme. Cette contrainte devient un problème difficile à résoudre particulièrement lorsqu'on utilise une composition thermoplastique fortement chargée en fibres de verre, ces

5 fibres de verre altérant négativement l'aspect de surface des pièces moulées.

Pour obtenir un aspect de surface acceptable, il est connu d'utiliser des compositions thermoplastiques présentant une haute fluidité. Toutefois, il résulte de cette augmentation de fluidité une diminution des propriétés mécaniques des articles obtenus.

10 Il en résulte ainsi qu'il est difficile d'obtenir pour une même composition thermoplastique ces différentes propriétés.

La présente invention concerne des compositions thermoplastiques obtenues par le mélange d'une matrice thermoplastique avec au moins un composé mono- ou

15 multi- fonctionnel acide ou amine et des additifs, notamment des additifs de type polyamides branchés fonctionnalisés.

La composition thermoplastique selon l'invention présente une fluidité à l'état fondu élevée. Cette composition est ainsi adaptée aux différentes techniques de mise en forme à l'état fondu, telles que par exemple le moulage, le moulage par

20 injection, l'extrusion et le filage. Cette composition thermoplastique possède les qualités rhéologiques, à l'état fondu, et mécaniques requises dans l'industrie de transformation de ces polymères, sans que l'additivation réalisée pour l'amélioration de ces propriétés ne perturbe les autres propriétés du polymère.

En effet, les compositions selon l'invention permettent la fabrication d'articles

25 présentant de bonnes propriétés mécaniques. Par ailleurs, les articles moulés obtenus à partir des compositions selon l'invention présentent également un aspect de surface amélioré.

De plus, les articles moulés obtenus à partir des compositions selon l'invention présentent une bonne tenue des propriétés mécaniques suite à un vieillissement

30 thermique.

La présente invention concerne une composition thermoplastique obtenue par mélange d'une matrice polyamide et/ou polyester avec au moins :

(i) un premier additif de formule $R-Z_u$, dans lequel :

R représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes,

u est un nombre entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement compris entre 1

5 et 50, plus préférentiellement compris entre 2 et 10, particulièrement entre 2 et 5 ;

Z est une fonction acide, amine ou alcool, et

(ii) un second additif choisi dans le groupe constitué par :

(A) un additif obtenu par la réaction entre au moins :

a) un composé multifonctionnel de formule (I) :

10 R^1-X_n (I)

b) un composé monofonctionnel de formule (III) :

R^3-Y (III) ; et

c) éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante :

15 $X-R^2-Y$ (II) ; et

(B) un additif obtenu par la réaction entre au moins :

a) un composé monofonctionnel de formule (III) :

R^3-Y (III)

b) un composé de branchement de formule (IV) :

20 $Y-R^4-X_m$ (IV)

c) éventuellement un composé multifonctionnel de formule (I) :

R^1-X_n (I) ; et

d) éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante :

25 $X-R^2-Y$ (II)

dans lesquelles :

- R^1 , R^2 , R^3 et/ou R^4 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

30 - X et Y sont des fonctions réactives antagonistes capables de réagir entre elles pour former une liaison amide ;

- n est un nombre entier compris entre 3 et 50, préférentiellement entre 3 et 10 ;

- m est un nombre entier compris entre 2 et 10 ; et
- R, R¹, R², R³ et R⁴ ne comprennent pas de fonction amine, acide ou alcool capable de former une liaison amide et/ou ester.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs types d'additifs (i) et (ii).

La composition selon l'invention peut être un mélange des différents composés, par exemple sous forme de granulés, poudre et/ou liquide. La composition peut également résulter d'un mélange en fondu des différents additifs avec la matrice polyamide et/ou polyester.

- 10 La composition peut comprendre de 0,01 à 5 % en poids du premier additif (i) par rapport au poids total de la composition, préférentiellement de 0,1 à 2 %, plus préférentiellement de 0,2 à 1 %.

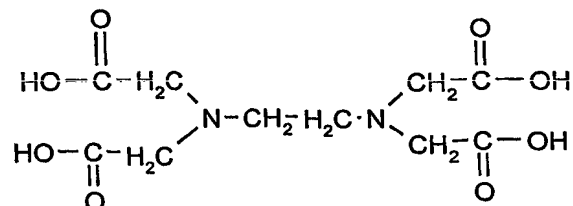
La composition selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 20 % en poids du second additif (ii) par rapport au poids total de la composition, préférentiellement de 0,3 à 10 %, plus préférentiellement de 0,5 à 5 %.

- 15 Le premier additif (i) possède des terminaisons acides, amines ou alcool et peut réagir, partiellement ou totalement avec la matrice polyamide ou polyester. On peut également retrouver dans la composition thermoplastique, le premier additif (i) en tant que tel, c'est à dire non lié de manière covalente à la matrice polyamide et/ou polyester.

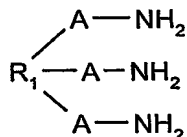
20 Préférentiellement, R représente un radical hydrocarboné linéaire ou branché, saturé ou insaturé, aliphatique, cyclique et/ou aromatique, pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, le radical R comprenant plus préférentiellement de 2 à 100, encore plus préférentiellement de 5 à 20 atomes de carbone. Il peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant : l'azote, le phosphore, le fluor, l'oxygène, le silicium et le soufre.

- 25 Le radical R ne comprend pas de fonction amine, acide ou alcool capable de former une liaison amide et/ou ester. Comme exemple de fonction ne formant pas de liaison amide et/ou ester, on peut citer les fonctions sulfonates, phosphonates, halogène et amine tertiaire.
- 30

A titre d'exemple d'additif (i), on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



- 5 ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux. Ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial Jeffamine T® par la société Huntsman, et ont comme formule générale :



- 10 Dans laquelle :

- R₁ représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
- A représente un radical polyoxyéthylénique.

On peut par exemple utiliser la Jeffamine T403® (polyoxypropylenetriamine) de Huntsman comme composé multifonctionnel selon l'invention.

- 15 Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans les documents US 5346984, US 5959069, WO 9635739 et EP 672703.

- On cite plus particulièrement : les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine.

- On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acides carboxyliques, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyle, naphtyle, anthracényle, biphényle et triphényle, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléïne, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphtalocyanine.

On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophenonetétracarboxylique, l'acide
5 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-
10 pipérazines, des tétrathiafulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

On peut également utiliser des additif (i) comportant une ou plusieurs fonctions alcools. On peut citer, par exemple, le glycol, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, la mannitol, les différents oses, tel que le saccharose,
15 les polysaccharides, et/ou leurs mélanges.

Le premier additif (i) selon l'invention est préférentiellement choisi dans le groupe comprenant : l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide adipique, l'acide trimésique, la 2,2,6,6 - tetrakis (β - carboxyethyl) cyclohexanone, le
20 diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, les nitrilotrialkylamines, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophenonetétracarboxylique, l'acide
25 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique, les 1,3,5-triazines, les 1,4-diazines, la mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, les 1,4-pipérazines, les tétrathiafulvalènes, l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT), la dodécylamine, l'octadécylamine, la pipéridine, la benzylamine, l'aniline, l'acide hexanoïque, l'acide palmitique, l'acide
30 stéarique, l'acide oléique, l'acide benzoïque, l'acide béhénique, l'acide oléique, les polyoxydes d'alkylène comprenant au moins une fonction amine ou acide, le

glycol, le tryméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, la mannitol, les oses, et/ou leurs mélanges.

Le second additif (ii) est un additif obtenu par la réaction entre différents composés et monomères comprenant les radicaux R^1 , R^2 , R^3 et/ou R^4 , comme mentionné précédemment.

Les radicaux R^1 , R^2 , R^3 et/ou R^4 du second additif (ii) représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné linéaire ou branché, saturé ou insaturé, aliphatique, cyclique et/ou aromatique, pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes. Ces radicaux comprennent préférentiellement de 2 à 100, plus préférentiellement de 5 à 30 atomes de carbone. Il peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant : l'azote, le phosphore, le fluor, l'oxygène, le silicium et le soufre.

Comme mentionné précédemment, les radicaux R^1 , R^2 , R^3 et/ou R^4 ne comprennent pas de fonction amine, acide et/ou alcool capable de former une liaison amide et/ou ester. Comme exemple de fonction ne formant pas de liaison amide et/ou ester, on peut citer les fonctions sulfonates, phosphonates, halogène et amine tertiaire.

Seules les fonctions X et Y des différents composés et monomères formant l'additif (ii) sont des fonctions réactives antagonistes capables de réagir entre elles pour former une liaison amide. Par exemple, Y est une fonction amine quand X représente une fonction acide, ou Y est une fonction acide quand X représente une fonction amine. Par fonction acide, on entend au sens de l'invention, toute fonction acide carboxylique ou dérivée, notamment du type ester ou anhydride.

Selon la proportion utilisée de composé monofonctionnel de formule (III), par rapport aux autres composés et monomères formant le second additif (ii), les terminaisons acides et/ou amines dudit additif (ii) sont, complètement ou en partie, liées à des groupements R^3 ne comprenant pas de fonction acide ou amine capable de former une liaison covalente amide. Préférentiellement, au moins 50 % en nombre de terminaisons du second additif (ii) comprennent des groupements R^3 , identiques ou différents.

Préférentiellement, la teneur en groupements terminaux, acide et amine, de l'additif (ii) est comprise entre 0 et 300 méq/kg. Plus préférentiellement, cette teneur est comprise entre 0 et 150 méq/kg, particulièrement entre 0 et 100 méq/kg, tout particulièrement entre 0 et 50 méq/kg. La teneur en groupements

5 terminaux acide et/ou amine peut être dosée par potentiométrie.

La masse moléculaire du second additif (ii) (A) peut être comprise entre 500 et 20000 g/mol. Préférentiellement, la masse moléculaire de l'additif (ii) (A) est comprise entre 1000 et 10000 g/mol, particulièrement entre 1000 et 5000 g/mol.

La masse moléculaire du second additif (ii) (B) peut être comprise entre 500 et
10 50000 g/mol. Préférentiellement, la masse moléculaire de l'additif (ii) (B) est comprise entre 1000 et 30000 g/mol, particulièrement entre 3000 et 15000 g/mol.

Comme mentionné précédemment, les additifs (ii) (A) et/ou (B) peuvent être obtenus par la réaction entre des composés comprenant des monomères bifonctionnels (II) de formule $X-R^2-Y$ ou leur forme cyclique correspondante.

15 Dans ce cas, les additifs (ii) (A) et/ou (B) sont des polyamides. Ce sont des polyamides branchés dans la mesure où ils comprennent des motifs issus de composés multifonctionnels (I) et/ou (IV) de branchements. Ces polyamides branchés sont fonctionnalisés car ils comprennent des composés monofonctionnels de formule R^3-Y .

20 L'additif (ii) (A) est préférentiellement un polyamide étoile fonctionnalisé obtenu par la réaction d'au moins : un composé multifonctionnel de formule (I), un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante, et un composé monofonctionnel de formule (III).

L'additif (ii) (B) est préférentiellement un polyamide hyperbranché fonctionnalisé
25 obtenu par la réaction d'au moins : éventuellement un composé multifonctionnel de formule (I), un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante, un composé monofonctionnel de formule (III), et un composé de branchement de formule (IV).

Le composé multifonctionnel de formule (I) peut correspondre à l'additif (i) de
30 formule $R-Z_u$, tel que défini précédemment.

Ainsi, le composé multifonctionnel de formule (I) est préférentiellement choisi dans le groupe comprenant : la 2,2,6,6-tétrakis-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le

diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, les nitrilotrialkylamines, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophenonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, l'acide trimésique, l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique, les 1,3,5-triazines, les 1,4-diazines, la mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, les 1,4-pipérazines, les tétrathiafulvalènes, l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT), les polyoxydes d'alkylène comportant au moins trois fonctions acides ou amines, et/ou leurs mélanges.

Le monomère bifonctionnel de formule (II) est préférentiellement choisi dans le groupe comprenant : l' ϵ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque correspondant : l'acide aminocaproïque, l'acide para ou métaaminobenzoïque, l'acide amino-11-undécanoïque, le lauryllactame et/ou l'acide aminododécanoïque correspondant, l'acide amino-12-dodécanoïque, la caprolactone, l'acide 6-hydroxy hexanoïque, leurs oligomères et leurs mélanges. Ces oligomères peuvent posséder un degré de polymérisation compris entre 2 et 15.

Le composé monofonctionnel de formule générale (III) peut être choisi dans le groupe comprenant : un composé aliphatique mono-acide ou mono-amine, un composé aromatique mono-amine ou mono-acide, un composé organophosphoré mono-amine ou mono-acide carboxylique, un composé organosulfoné mono-amine ou mono-acide carboxylique, un composé ammonium quaternaire mono-amine ou mono-acide carboxylique et/ou leurs mélanges. Préférentiellement, le composé monofonctionnel de formule générale (III) est une chaîne linéaire aliphatique de type alkyle comprenant une fonction amine ou une fonction acide.

De manière plus préférentielle, le composé monofonctionnel de formule générale (III) est choisi dans le groupe comprenant : la n-hexadécylamine, la n-octadécylamine, la n-dodécylamine, la benzylamine, l'acide amino méthyle phosphonique, l'acide sulfanilique, l'acide sulfobenzoïque, la bétaine, et/ou leurs mélanges.

Préférentiellement, le composé de branchement de formule (IV) est choisi dans le groupe comprenant : l'acide 5-amino-isophtalique, l'acide 6-amino-undécandioïque, le diacide 3-aminopimélique, l'acide aspartique, l'acide 3,5-diaminobenzoïque, l'acide 3,4-diaminobenzoïque, la lysine, et/ou leurs mélanges.

5 Il existe différentes manières pour synthétiser les additifs (ii) selon l'invention. On peut par exemple mettre en présence les différents composés des additifs (ii) et procéder à une polycondensation. On peut ajouter les différents composés en une seule étape ou en plusieurs étapes au cours de la polycondensation.

Selon la présente invention, on peut mélanger pendant la réaction, un ou
10 plusieurs composés de formule (I), (II), (III) et/ou (IV) de types différents.

L'additif (ii) (A) peut être obtenu par la réaction entre un composé multifonctionnel de formule (I) dans des proportions comprises entre 1 et 30 % en poids, un composé monofonctionnel de formule (III) dans des proportions comprises entre 5 à 60 % en poids, et éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II)
15 dans des proportions comprises entre 0 et 95 % en poids. Préférentiellement, l'additif (A) est obtenu par la réaction entre un composé multifonctionnel de formule (I) dans des proportions comprises entre 2 et 20 % en poids, un monomère bifonctionnel de formule (II) dans des proportions comprises entre 30 et 90 % en poids, et un composé monofonctionnel de formule (III) dans des proportions comprises entre 10 à 50 % en poids.
20

L'additif (B) peut être obtenu par la réaction entre un composé monofonctionnel de formule (III) dans des proportions comprises entre 20 à 70 % en poids, un composé de branchement de formule (IV) dans des proportions comprises entre 10 à 50 % en poids, éventuellement un composé multifonctionnel de formule (I)
25 dans des proportions comprises entre 0 à 10 % en poids et éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II) dans des proportions comprises entre 0 à 50 % en poids. Préférentiellement, l'additif (B) peut être obtenu par la réaction entre un composé monofonctionnel de formule (III) dans des proportions comprises entre 30 à 60 % en poids, un composé de branchement de formule
30 (IV) dans des proportions comprises entre 20 à 40 % en poids, un composé multifonctionnel de formule (I) dans des proportions comprises entre 1 à 5 % en

poids et un monomère bifonctionnel de formule (II) dans des proportions comprises entre 10 à 30 % en poids

Il est bien entendu que la somme en pourcentage des différents composés doit être égale à 100 %.

- 5 De préférence, l'ajout d'additifs (ii) mélangés à la matrice polymérique entraîne une diminution de la masse molaire inférieure à 15% de ladite matrice, par rapport à une même matrice ne comprenant pas d'additifs (ii) ; la mesure de masse molaire étant effectuée selon un protocole P déterminé. Le détail du protocole P de mesure de la masse molaire est donné ci-après.
- 10 Conformément à l'invention, l'additif (ii) a donc avantageusement pour caractéristique, une aptitude à modifier le comportement rhéologique de la matrice polymère, sans porter atteinte à son intégrité structurale, et en particulier sans diminuer de manière conséquente sa masse molaire.

- Selon la présente invention, la masse molaire est définie comme le maximum de
- 15 la distribution des masses molaires de la matrice polymère additionnée du polyamide branché, en équivalent Polystyrène, par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC), en détection par réfractométrie, comme cela est défini dans le protocole P donné en détail ci-après.

- La mesure de masse molaire est effectuée sur la composition à analyser et sur la
- 20 composition témoin (ne comprenant pas d'additif (ii)), extrudées, solidifiées puis éventuellement mises sous forme de granulés.

- Le protocole P susvisé de mesure de masse molaire de la matrice polymérique, dans une composition à analyser et dans une composition témoin, fait intervenir une extrusion, qui conduit à la production de joncs, qui sont ensuite découpés en
- 25 granulés. La détermination de masse molaire proprement dite peut être effectuée, par exemple, sur les granulés ou sur une pièce finale moulée.

1/ Compositions matrice polyamide / additif (ii)

La matrice polyamide et l'additif (ii) se présentent sous forme broyée ou concassée en poudre, paillettes ou granulés, et sont ensuite pré-mélangés.

- 30 Le mélange est fondu dans une extrudeuse bi-vis, modèle LEISTRITZ (diamètre de la vis 30 mm – rapport L/D : 4), dans les conditions suivantes : Débit : 10 kg/h ; Vitesse de vis : 250 tours/min, profil de température : 250-280°C pour un

polyamide 66, 220-250°C pour un polyamide 6. On recueille en sortie d'extrudeuse des joncs mis ensuite sous forme de granulés.

La mesure de masse molaire proprement dite est réalisée sur les granulés par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le dichlorométhane après
5 dérivatisation du polyamide par l'anhydride trifluoroacétique, par rapport à des étalons de polystyrène.

La technique de détection utilisée est la réfractométrie (réfractomètre modèle RI ERMA, sensibilité 16).

Les colonnes de GPC ont les caractéristiques suivantes : 3 colonnes mixed-C,
10 5µm, diamètre 3/8, longueur 60cm + précolonne 5µm.

2/ Compositions témoins à base de matrice polyamide sans additif (ii)

Pour chaque composition matrice polyamide / additif (ii) donnée, on procède à une mesure de masse molaire de la même matrice polyamide sur une composition comprenant la matrice polyamide sans l'additif (ii).

15 La méthode est effectuée sur des granulés de polyamide obtenus de la même façon que celle indiquée au point 1 supra, à la différence près que les granulés ne contiennent pas d'additif (ii).

La matrice polyamide est généralement composée d'au moins un (co)polyamide choisi dans le groupe comprenant : le polyamide 6, le polyamide 6.6, le
20 polyamide 4, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges.

On peut citer par exemple les polyamides semi-cristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé
25 aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères. Plus précisément, ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphthalamides obtenus à
30 partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la matrice polyamide de la composition est constituée par un mélange et/ou alliage d'un polyamide avec un ou plusieurs autres polymères, de préférence polyamides ou copolyamides. Un mélange et/ou alliage de (co)polyamide avec au moins un polymère du type
5 polyoxyde de propylène (PPO), polychlorure de vinyle (PVC), polyacrylo-butadiène-styrène (ABS), est également envisageable.

La matrice polyester est généralement composée d'au moins un polyester choisi dans le groupe comprenant : le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polypropylène téréphtalate (PPT).

10 D'une manière tout à fait préférentielle, la composition selon l'invention est susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins :

- une matrice polyamide, éventuellement à l'état fondu ;
- un premier additif (i) choisi dans le groupe comprenant : l'acide trimésique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide adipique et la 2,2,6,6-tétrakis-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone ; et
15
- un second additif (ii) de type polyamide hyperbanché comprenant des terminaisons fonctionnelles alkyles.

A partir de la composition thermoplastique obtenue selon la présente invention, il existe différentes méthodes permettant de déterminer la matrice et les types
20 d'additifs utilisés.

On peut par exemple identifier la matrice de la composition thermoplastique en effectuant une spectrométrie infra-rouge (IR).

Il est également possible d'identifier les types de monomères et composés utilisés pour la fabrication des additifs, ainsi que de mesurer leurs proportions.

25 Par exemple, on peut hydrolyser la composition thermoplastique de l'invention, et analyser l'hydrolysate par chromatographie liquide (HPLC) ou gaz (CPG), éventuellement couplé à un spectromètre de masse, de façon à déterminer et mesurer les proportions des monomères et composés constitutifs des additifs utilisés et de la matrice polyamide et/ou polyester. On peut par exemple effectuer
30 une hydrolyse acide de la composition de l'invention en utilisant de l'acide chlorhydrique 5N.

On peut également mesurer la teneur en groupements terminaux acides et amines par dosage potentiométrique de la composition de l'invention.

On peut également solubiliser la composition obtenue et mesurer, par des techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) et/ou de spectrométrie UV
5 et/ou IR, les types d'additifs utilisés ainsi que leurs proportions. La solubilisation de la composition peut être effectuée en utilisant un solvant approprié, tel que l'hexa-fluoro-iso-propanol (HSIP) ou de l'acide formique.

On peut aussi extraire les différents additifs de la composition selon l'invention par un solvant approprié. Ceux-ci peuvent être dosés par une chromatographie
10 liquide (HPLC) ou gaz (CPG).

Pour améliorer les propriétés mécaniques de la composition selon l'invention, il peut être avantageux de lui adjoindre des charges de renfort et/ou de remplissage, choisies dans le groupe comprenant les charges fibreuses telles que les fibres de verre, les charges minérales telles que les argiles, le kaolin, ou
15 des nanoparticules renforçantes ou en matière thermo-durcissable, et les charges en poudre telles que le talc. Le taux d'incorporation de ces charges est conforme aux standards dans le domaine des matériaux composites. Il peut s'agir par exemple d'un taux de charge de 1 à 70 % en poids, préférentiellement de 10 et 60 % en poids, plus spécifiquement de 30 à 50 % en poids, par rapport au poids
20 total de la composition.

On peut également ajouter des agents modificateurs de la résilience comme des élastomères éventuellement greffés.

La composition selon l'invention peut également contenir tous autres additifs ou adjuvants appropriés, par exemple des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la
25 chaleur, des matifiants (TiO_2), des lubrifiants, des plastifiants, des composés utiles pour la catalyse de la synthèse de la matrice polymère, des antioxydants, des antistatiques, des pigments, des colorants, des additifs d'aide au moulage ou des tensioactifs.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une
30 composition telle que décrite précédemment obtenue par mélange d'au moins le premier additif (i) et le second additif (ii) avec la matrice polyamide et/ou polyester.

Il existe différentes méthodes pour fabriquer la composition telle que décrite précédemment.

Il est par exemple possible de mélanger la matrice polyamide et/ou polyester à l'état solide, par exemple sous forme de granulés, avec les additifs (i) et (ii) de façon à obtenir une composition solide. Cette composition peut être introduite dans un dispositif d'extrusion pour être fondue.

On peut également réaliser ce mélange à l'état fondu. On peut ainsi mélanger les additifs (i) et (ii), de manière simultanée ou différée dans le temps, dans la matrice fondue, et éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion.

On peut également mélanger à la matrice polyamide et/ou polyester, un mélange concentré d'additif (i) et/ou d'additif (ii) dans une matrice polyamide et/ou polyester, préparé par exemple selon la méthode décrite précédemment.

Le dispositif d'extrusion est généralement disposé en amont de dispositifs de mise en forme de la matière plastique fondue, tel que par exemple des dispositifs de moulage, d'extrusion, d'injection, ou de filage appropriés. On peut également extruder ce mélange sous forme de joncs qui sont ensuite découpés en granulés. Les pièces moulées sont alors réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans des dispositifs de moulage, d'extrusion, d'injection, ou de filage appropriés.

Dans le cas de la fabrication de fils, fibres et filaments, la composition obtenue en sortie d'extrudeuse alimente éventuellement directement une installation de filage.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un article par mise en forme d'une composition selon l'invention par un procédé choisi dans le groupe comprenant un dispositif d'extrusion, de moulage tel que le moulage par compression, d'injection, tel que le moulage par injection, et de filage.

L'invention concerne également des articles obtenus par mise en forme de la composition de l'invention, par toutes techniques de transformation thermoplastique, telles que celles mentionnées précédemment.

Préférentiellement, les articles de l'invention sont des articles obtenus par un dispositif choisi dans le groupe comprenant un dispositif d'extrusion, de moulage tel que le moulage par compression, et d'injection, tel que le moulage par injection.

- 5 Les articles de l'invention peuvent être par exemple tout type de pièces obtenues par moulage par injection dans lequel de bonnes propriétés mécaniques et un aspect de surface convenable sont requis, comme des boîtes, des poignées, des pièces plastiques d'éléments ménagers, des pièces automobiles tels que par exemple des pièces pour circuit de refroidissement de voiture, des pièces
- 10 d'habillage ou de revêtement.

D'autres détails et avantages de l'invention sont mentionnés dans les exemples qui suivent.

Matériaux utilisés :

- 15 - PA 66 : Indice de viscosité, mesuré à 25°C dans l'acide formique à 90%, de 137 ml/g (ISO 307). Teneur en groupements terminaux amine de 53 meq/kg et teneur en groupements terminaux acide de 72 meq/kg (dosage par potentiométrie).
- Fibre de verre (FV) : diamètre 10 μ m ; longueur 4,5 mm (Vetrotex® 983)
- Acide isophtalique (T2)
- 20 - Acide trimésique (T3)
- 2,2,6,6 – tetrakis (β - carboxyethyl) cyclohexanone (T4)
- Stéarate de calcium
- Noir de carbone (Plasblack® 4161 de Ferroplast)

Exemple 1 : Synthèse d'un copolyamide hyperbranché fonctionnalisé

On synthétise le PAHB par co-polycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (acide trimésique, noté BTC, molécule cœur de type R^1-X_3 , avec $X = COOH$), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type $Y-R'-X_2$, avec $Y = NH_2$), de l' ϵ -caprolactame (noté CL, espaceur de type $X-R^2-Y$) et de la n-hexadécylamine (notée C16, bloqueur alkyle de type R^3-Y). La composition globale respective est de 1/6/6/9 en BTC/AIPA/CL/C16.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le réacteur préchauffé à 70°C. On introduit successivement dans le réacteur 49,8 kg d'hexadécylamine fondue à 90% de pureté (0,19 mol), 14,0 kg d' ϵ -caprolactame (0,12 mol), 22,4 kg d'acide 5-aminoisophtalique (0,12 mol), 4,3 kg d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,02 mol) et 163 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé à l'aide d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée de 70°C à 260°C, en environ 200 min. Environ 6 kg de distillat sont récupérés.

En fin de cycle, une pastilleuse Sandwick est connectée en sortie de réacteur.

Caractérisation du copolyamide hyperbranché de l'exemple 1.

Les teneurs en groupements terminaux acide et amine sont dosées par potentiométrie. Les masses molaires sont déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans la di-méthyl acétamide, par rapport à des étalons de polystyrène, puis par détection par réfractométrie RI. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau 1

Composé	Mn théorique	GTA	GTC	Mn	Mw	IP
PAHB Ex. 1	3879	3,3	12,3	6340	11380	1,79

Les abréviations utilisées sont les suivantes :

- GTA : Teneur en groupements terminaux amine (méq/kg)
- 5 - GTC : Teneur en groupements terminaux acide (méq/kg)
- Mn, Mw : Masses molaires moyennes (en nombre et en poids, respectivement), en équivalent polystyrène (g/mol)
- IP : Indice de polydispersité (Mw/Mn)

10 Les analyses DSC de ce copolyamide hyperbranché montrent uniquement un pic de fusion large vers -4°C correspondant aux segments alkyle.

Exemple 2 : Préparation de compositions avec des fibres de verre

Des compositions sont préparées à partir de polyamide PA 66, de fibres de verre, d'acides T2, T3, et/ou T4 (correspondant à l'additif (i)) et un copolyamide
15 hyperbranché de l'exemple 1 (correspondant à l'additif (ii)), à divers taux d'incorporation.

Ces compositions sont réalisées par mélange de granulés de polyamide 66, d'additifs (i) et (ii) et de noir de carbone et de stéarate de calcium dans une extrudeuse bi-vis, modèle WERNER ZSK 40 (diamètre de la vis 40 mm – rapport
20 L/D : 3,2), dans les conditions suivantes : Débits : 40 Kg/h ; Vitesse de vis : 260 rpm, Profil de température (°C) 250-280°C. Les compositions et leurs propriétés sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Compositions et Propriétés	C1	C2	C3	C4	C5	C6	7	8
PA 66	48,7	48,5	48,2	48,0	47,7	43,7	47,0	47,2
FV	50	50	50	50	50	50	50	50
T2		0,2		0,2			0,2	
T4			0,5	0,5			0,5	
T3								0,5
PAHB ex. 1					1,0	5,0	1,0	1,0
Résistance Choc lisse à 23°C (kJ/m ²) ISO 179-1eU	90,8	73,6	80	78	82	88	88	93,4
Résistance Choc entaillé à 23°C (kJ/m ²) ISO 179-1eA	13,6	9,6	10,5	10,0	12	13,4	13,0	12,2
Longueur spirale (mm) *	290	360	300	350	340	500	470	410
Module Traction à 23°C (N/mm ²) ISO 527	16100	16700	16100	16100	16400	16400	16400	16800
Aspect de surface **	0	+	0	+	-	--	+	++

Les compositions comprennent toutes 1% en poids de noir de carbone et 0,3% en poids de stéarate de calcium. Les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

* Test spirale de quantification de la fluidité des compositions :

Les granulés de composition polyamide 66 + 50 % fibres de verre +/- additif (i) +/- additif (ii) sont mis en fusion puis injectés dans un moule en forme de spirale à section semi-circulaire d'épaisseur 2 mm et de diamètre 4 mm, avec une presse DEMAG H200-80 à une température de fourreau de 300°C, une température de moule de 80°C et avec une pression d'injection de 1500 bars. La durée d'injection

est de 0,5 seconde. Le résultat est exprimé en longueur de moule remplie correctement par la composition (longueur spirale). Les compositions évaluées dans ce test ont toutes un taux d'humidité avant moulage équivalent à 0,1% près par rapport à la matrice.

5 ** Test d'aspect de surface des compositions chargées fibres de verre :

Les granulés de composition PA 66 + 50 % de fibres de verres +/- additif (i) +/- additif (ii) sont mis en fusion puis injectés dans un moule plaque 100*100*1,6 mm d'épaisseur, avec une presse DEMAG H200-80 à une température de fourreau de 300°C et une température de moule de 80°C. Les pièces sont injectées en
10 nappe sur toute la largeur de la plaque et l'épaisseur du seuil d'injection est égale à 2/3 de l'épaisseur de la pièce.

Les pièces sont classées par rapport à l'aspect de surface obtenu sur une composition témoin (formulation commerciale standard PA 66 + 50% de fibres de verre) :

- 15 0 signifie que l'aspect de surface obtenu est similaire à celui du témoin ;
+ signifie que l'aspect de surface obtenu est meilleur que celui du témoin ;
++ signifie que l'aspect de surface obtenu est nettement meilleur que celui du témoin ;
- signifie que l'aspect de surface obtenu est dégradé par rapport à celui du
20 témoin ; et
— signifie que l'aspect de surface obtenu est fortement dégradé par rapport à celui du témoin.

Les compositions évaluées dans ce test ont toutes un taux d'humidité avant moulage équivalent à 0,1% près par rapport à la composition témoin.

25

Exemple 4 : Préparation de compositions sans fibres de verre

Des compositions (tableau 3), ne contenant pas de fibres de verre, à base de polyamide 66 additivé par des quantités variables d'additif (i) et (ii) sont réalisées par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis, modèle LEISTRITZ
30 (diamètre de la vis 30 mm – rapport L/D 4), dans les conditions suivantes : Débits : 10 Kg/h ; Vitesse de vis : 250 tours/min., Profil de température (°C) 250-280°C.

Tableau 3

Compositions et Propriétés	C7	C8	C9	C10	11	12
PA 66	100,0	99,6	98,6	98,0	97,6	96,6
T2		0,4	0,4		0,4	0,4
T4			1,0			1,0
PAHB ex 1				2,0	2,0	2,0
Résistance Choc lisse à 23°C(kJ/m ²) ISO 179-1eU	NR*	NR	NR	NR	NR	NR
Résistance Choc entaillé à 23°C (kJ/m ²) ISO 179-1eA	4,5	4,6	4,4	7,3	6,0	5,9
Longueur spirale (mm) Méthode interne*	520	700	850	440	740	860

*NR : pas de rupture de l'échantillon lors du test de résistance au choc lisse. Les compositions comprennent toutes 1% en poids de noir de carbone et 0,3% en poids de stéarate de calcium. Les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

Exemple 5 : Préparation du PAHB non fonctionnalisé

Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique par co-polycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R¹-X₃, avec X = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type Y-R⁴-X₂, avec Y = NH₂) et de l' ϵ -caprolactame (noté CL, espaceur de type X-R²-Y). La composition molaire globale respective est de 1/25/25 en BTC/AIPA/CL.

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans un autoclave de 7,5 litres, utilisé couramment pour la synthèse en phase fondue de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le réacteur préchauffé à 70°C. On introduit successivement dans le réacteur 1811,5 g d'acide 5-aminoisophtalique (10 mol), 84 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique

(0,4 mol), 1131,6 g d' ϵ -caprolactame (10 mol) et 1,35 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé à l'aide d'azote sec. L'agitation est alors réglée à 50 t/min et la masse réactionnelle est chauffée de 70 à 260°C, en environ 200 min.

5 Environ 220 g de distillat sont récupérés.

Le copolyamide hyperbranché non fonctionnalisé obtenu est appelé PAHB/COOH. Ce polyamide branché possède une teneur en groupements terminaux amine de 0 méq/kg et une teneur en groupements terminaux acide de 3934 méq/kg.

10

Exemple 6 : Préparation de compositions à base de polyamide 6 + PAHB non fonctionnalisé de l'exemple 5

Des compositions sont préparées à partir de polyamide PA 6, de fibres de verre, et un copolyamide hyperbranché de l'exemple 5, à divers taux d'incorporation.

15 Ces compositions sont réalisées par ajout de PAHB non fonctionnalisé de l'exemple 5 dans une matrice polyamide 6 à l'état fondu et de 50 % en poids de fibres de verre, dans une extrudeuse bi-vis, modèle WERNER ZSK 40 (diamètre de la vis 40 mm – rapport L/D : 3,2), dans les conditions suivantes : Débits : 40 Kg/h ; Vitesse de vis : 260 rpm, Profil de température (°C) 220-250°C. Une
20 composition témoin est également préparée sans ajout de PAHB non fonctionnalisé.

Exemple 7 : Préparation des compositions à base de polyamide 66 + PAHB fonctionnalisé alkyle de l'exemple 1

25 Des compositions sont préparées à partir de polyamide PA 66, de fibres de verre, et un copolyamide hyperbranché de l'exemple 1 (correspondant à l'additif (ii)), à divers taux d'incorporation.

Ces compositions sont réalisées par ajout de PAHB fonctionnalisé de l'exemple 1 dans une matrice polyamide 66 à l'état fondu et de 50 % en poids de fibres de
30 verre, dans une extrudeuse bi-vis, modèle WERNER ZSK 40 (diamètre de la vis 40 mm – rapport L/D : 3,2), dans les conditions suivantes : Débits : 40 Kg/h ; Vitesse de vis : 260 rpm, Profil de température (°C) 250-280°C. Les compositions

et leurs propriétés sont reportées dans le tableau ci-dessous. Une composition témoin est également préparée sans ajout de PAHB fonctionnalisé.

Exemple 8 : Comparaison de la masse molaire des matrices polyamides
5 additivées

On mesure la masse molaire des matrices polyamides des compositions des
exemples 6 et 7, selon le protocole P défini précédemment. La mesure de masse
molaire proprement dite est réalisée sur les granulés par chromatographie par
perméation de gel (GPC) dans le dichlorométhane après dérivatisation du
10 polyamide par l'anhydride trifluoroacétique, par rapport à des étalons de
polystyrène. La technique de détection utilisée est la réfractométrie (réfractomètre
modèle RI ERMA, sensibilité 16). Les colonnes de GPC ont les caractéristiques
suivantes : 3 colonnes mixed-C, 5 μ m, diamètre 3/8, longueur 60cm + précolonne
5 μ m.

15

Les compositions et les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4

Composition des granulés	Masse du polyamide (g/mol) selon le protocole P	% de variation de la masse par rapport au témoin
--------------------------	---	--

TEMOIN (PA66)	73770	/
PA66 + 2% PAHB de l'exemple 1	75020	+ 1,7
PA66 + 5% PAHB de l'exemple 1	75650	+ 2,4

TEMOIN (PA6)	75000	/
PA6 + 2% PAHB/COOH	70000	- 6,6
PA6 + 5% PAHB/COOH	60000	- 20
PA6 + 10% PAHB/COOH	57000	- 24

Les compositions comprennent 50 % en poids de fibres de verre par rapport au poids total de la composition. Les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique obtenue par mélange d'une matrice polyamide et/ou polyester avec au moins :

5 (i) un premier additif de formule $R-Z_u$, dans lequel :

R représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes,

u est un nombre entier supérieur ou égal à 1, et

Z est une fonction acide, amine ou alcool ; et

10 (ii) un second additif choisi dans le groupe constitué par :

(A) un additif obtenu par la réaction entre au moins :

a) un composé multifonctionnel de formule (I) :



b) un composé monofonctionnel de formule (III) :

15 $R^3-Y \quad (III) ;$ et

c) éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante :



(B) un additif obtenu par la réaction entre au moins :

20 a) un composé monofonctionnel de formule (III) :



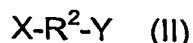
b) un composé de branchement de formule (IV) :



c) éventuellement un composé multifonctionnel de formule (I) :

25 $R^1-X_n \quad (I) ;$ et

d) éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante :



dans lesquelles :

30 - R^1, R^2, R^3 et/ou R^4 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

- X et Y sont des fonctions réactives antagonistes capables de réagir entre elles pour former une liaison amide ;
- n est un nombre entier compris entre 3 et 50 ;
- m est un nombre entier compris entre 2 et 10 ; et
- 5 - R, R¹, R², R³ et R⁴ ne comprennent pas de fonction amine, acide ou alcool capable de former une liaison amide et/ou ester.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition comprend de 0,01 à 5 % en poids du premier additif (i) par rapport au poids total
10 de la composition.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la composition comprend de 0,01 à 20 % en poids du second additif (ii) par rapport au poids total de la composition.

15

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le radical R du premier additif (i) représente un radical hydrocarboné linéaire ou branché, saturé ou insaturé, aliphatique, cyclique et/ou aromatique, pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, le radical R
20 comprenant de 2 à 100 atomes de carbones.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le premier additif (i) est choisi dans le groupe comprenant : l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide adipique, l'acide trimésique, la 2,2,6,6 –
25 tetrakis (β - carboxyethyl) cyclohexanone), le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, les nitrilotrialkylamines, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphtalocyanine, l'acide 1,3,5,7-naphtalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-
30 pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophenonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique, les 1,3,5-triazines, les 1,4-diazines, la

- mélamine, les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, les 1,4-pipérazines, les tétrathiafulvalènes, l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT), la dodécylamine, l'octadécylamine, la pipéridine, la benzylamine, l'aniline, l'acide hexanoïque, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide benzoïque, l'acide béhénique, l'acide oléique, les polyoxydes d'alkylène
- 5 comprenant au moins une fonction amine ou acide, le glycol, le tryméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, la mannitol, les oses, et/ou leurs mélanges.
- 10 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que Y est une fonction amine quand X représente une fonction acide carboxylique, ou Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine.
- 15 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les radicaux R^1 , R^2 , R^3 et/ou R^4 du second additif (ii) représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné linéaire ou branché, saturé ou insaturé, aliphatique, cyclique et/ou aromatique, pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R^1 , R^2 ,
- 20 R^3 et/ou R^4 comprenant de 2 à 100 atomes de carbone.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé multifonctionnel de formule générale (I) est choisi dans le groupe comprenant : la 2,2,6,6-tétrakis-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le
- 25 diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique, les nitrilotrialkylamines, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophenonetétracarboxylique, l'acide
- 30 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, l'acide trimésique, l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique, les 1,3,5-triazines, les 1,4-diazines, la mélamine, les

composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, les 1,4-pipérazines, les tétrathiafulvalènes, l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT), les polyoxydes d'alkylène comportant au moins trois fonctions acides ou amines, et/ou leurs mélanges.

5

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le composé bifonctionnel de formule générale (II) est choisi dans le groupe comprenant : l' ϵ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque, l'acide para- ou méta-aminobenzoïque, l'acide amino-11-undécanoïque, le lauryllactame et/ou l'acide aminocaproïque, l'acide amino-12-dodécanoïque, la caprolactone, l'acide 6-hydroxy hexanoïque, leurs oligomères et/ou leurs mélanges.

15

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le composé monofonctionnel de formule générale (III) est choisi dans le groupe comprenant : un composé aliphatique mono-acide ou mono-amine, un composé aromatique mono-amine ou mono-acide, un composé organophosphoré mono-amine ou mono-acide carboxylique, un composé organosulfoné mono-amine ou mono-acide carboxylique, un composé ammonium quaternaire mono-amine ou mono-acide carboxylique et/ou leurs mélanges.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé monofonctionnel de formule générale (III) est choisi dans le groupe comprenant : la n-hexadécylamine, la n-octadécylamine, la n-dodécylamine, la benzylamine, l'acide amino méthyle phosphonique, l'acide sulfanilique, l'acide sulfobenzoïque, la bétaine, et/ou leurs mélanges.

25

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composé de branchement de formule (IV) est choisi dans le groupe comprenant : l'acide 5-amino-isophtalique, l'acide 6-amino-undécandioïque, le diacide 3-aminopimélique, l'acide aspartique, l'acide 3,5-diaminobenzoïque, l'acide 3,4-diaminobenzoïque, la lysine, et/ou leurs mélanges.

30

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que l'additif (ii) (A) est un polyamide étoile fonctionnalisé obtenu par la réaction d'au moins : un composé multifonctionnel de formule (I), un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante, et un composé monofonctionnel de formule (III).

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'additif (ii) (B) est un polyamide hyperbranché fonctionnalisé obtenu par la réaction d'au moins : éventuellement un composé multifonctionnel de formule (I), un monomère bifonctionnel de formule (II) ou la forme cyclique correspondante, un composé monofonctionnel de formule (III), et un composé de branchement de formule (IV).

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que l'additif (ii) (A) est obtenu par la réaction entre un composé multifonctionnel de formule (I) dans des proportions comprises entre 1 et 30 % en poids, un composé monofonctionnel de formule (III) dans des proportions comprises entre 5 à 60 % en poids, et éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II) dans des proportions comprises entre 0 et 95 % en poids.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que l'additif (ii) (B) est obtenu par la réaction entre un composé monofonctionnel de formule (III) dans des proportions comprises entre 20 à 70 % en poids, un composé de branchement de formule (IV) dans des proportions comprises entre 10 à 50 % en poids, éventuellement un composé multifonctionnel de formule (I) dans des proportions comprises entre 0 à 10 % en poids et éventuellement un monomère bifonctionnel de formule (II) dans des proportions comprises entre 0 à 50 % en poids.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que la teneur en groupements terminaux, acide et amine, du second additif (ii) est compris entre 0 et 300 méq/kg.
- 5 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que la matrice polyamide est composée d'au moins un (co)polyamide choisi dans le groupe constitué par : le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 4, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges.
- 10 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend des charges de renfort ou de remplissage.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 70 % en poids, préférentiellement de 10 et 60 % en poids, plus spécifiquement de 30 à 50 % en poids.
- 15 21. Composition selon la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce que les charges de renforts sont des fibres de verre.
- 20 22. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'on mélange au moins le premier additif (i) et le second additif (ii) avec la matrice polyamide et/ou polyester.
- 25 23. Procédé de fabrication d'un article par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, par un procédé choisi dans le groupe comprenant un dispositif d'extrusion, de moulage, d'injection et de filage.
- 30 24. Article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06 C08L67/00 C08G69/02
C08G69/08 C08G69/14 C08G69/26 C08G69/48 C08L101/00
C08G83/00 C08K5/092 C08G63/20 C08G63/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 046 674 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 25 October 2000 (2000-10-25) claims 1-4,9-11	1-24
Y	FR 2 833 603 A (RHODIANYL) 20 June 2003 (2003-06-20) claims 1-20	1-24
A	EP 0 957 132 A (TORAY INDUSTRIES) 17 November 1999 (1999-11-17) claims 1-7	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2004

Date of mailing of the international search report

10/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerber, M

Not Available Copy

Information on patent family members

PCT/FR2004/001554

ACROSS

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/001554

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7	C08L77/00	C08L77/02	C08L77/06	C08L67/00	C08G69/02
	C08G69/08	C08G69/14	C08G69/26	C08G69/48	C08L101/00
	C08G83/00	C08K5/092	C08G63/20	C08G63/80	

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08G C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 046 674 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 25 octobre 2000 (2000-10-25) revendications 1-4,9-11	1-24
Y	FR 2 833 603 A (RHODIANYL) 20 juin 2003 (2003-06-20) revendications 1-20	1-24
A	EP 0 957 132 A (TORAY INDUSTRIES) 17 novembre 1999 (1999-11-17) revendications 1-7	1-24

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gerber, M

Annotated Copy

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/001554

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1046674	A	25-10-2000	JP 2000302952 A	31-10-2000
			AU 758177 B2	20-03-2003
			AU 2781300 A	26-10-2000
			EP 1046674 A2	25-10-2000
			US 6319575 B1	20-11-2001
FR 2833603	A	20-06-2003	FR 2833603 A1	20-06-2003
			CA 2470216 A1	26-06-2003
			EP 1456302 A1	15-09-2004
			FR 2833604 A1	20-06-2003
			WO 03051998 A1	26-06-2003
EP 0957132	A	17-11-1999	EP 0957132 A1	17-11-1999
			JP 2000034404 A	02-02-2000
			US 6121388 A	19-09-2000

Available Copy